

S22,759
28 JAN 2005

(2)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年2月12日 (12.02.2004)

PCT

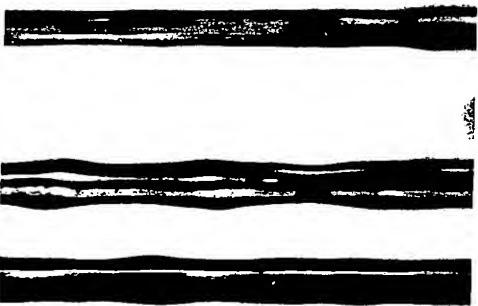
(10) 国際公開番号
WO 2004/013389 A1

- (51) 国際特許分類⁷: D01F 6/40, A41G 3/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008942
- (22) 国際出願日: 2003年7月14日 (14.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-225317 2002年8月1日 (01.08.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 鎌淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島3丁目2-4 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 吉村 悟 (YOSHIMURA,Satoru) [JP/JP]; 〒673-0018 兵庫県 明石市 西明石北町 3-15-7 Hyogo (JP). 藤原 一晃 (FUJIWARA,Kazuaki) [JP/JP]; 〒671-0209 兵庫県 姫路市飾東町 小原485 Hyogo (JP).
- (74) 共通の代表者: 鎌淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION); 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島3丁目2-4 Osaka (JP).
- (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[統葉有]

(54) Title: ACRYLIC SYNTHETIC FIBER IMPROVED IN STYLEABILITY

(54) 発明の名称: スタイラビリティが改善されたアクリル系合成繊維



(57) Abstract: Acrylic synthetic fibers excellent in styleability and heat resistance. The fibers have knot-form protrusions on the surface, and have a surface level difference caused by the knots of 5.0 to 15.0 μm , a knot interval of 0.05 to 0.5 mm, a flexural rigidity of 7.0×10^{-7} to 10.0×10^{-7} N·m²/m, and a torsional rigidity of 5.0×10^{-9} to 10.0×10^{-9} N·m². The acrylic synthetic fibers comprise an acrylic copolymer having an acrylonitrile content of 60 mol% or higher, a content of sulfur atoms derived from a sulfo-containing vinyl monomer of 0.15 to 0.50 wt.%, and a specific viscosity of 0.20 to 0.50.

(57) 要約:

本発明は、スタイラビリティ、耐熱性の優れたアクリル系合成繊維を提供することを課題とし、繊維表面に節状の凹凸を有し、凹凸差が 5.0 ~ 15.0 μm 、凹凸間隔が 0.05 ~ 0.5 mm、繊維の曲げ剛性値が 7.0×10^{-7} ~ 10.0×10^{-7} N·m²/m、捩れ剛性値が 5.0×10^{-9} ~ 10.0×10^{-9} N·m² のアクリル系合成繊維とすること、更にはアクリロニトリルの含有量 60 mol% 以上、スルホン酸基含有ビニル系モノマー由来の硫黄含有量 0.15 ~ 0.50 重量%、比粘度 0.20 ~ 0.50 のアクリル系共重合体からなるアクリル系合成繊維とすることにより前記課題が達成される。



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

スタイルラビリティが改善されたアクリル系合成纖維

技術分野

本発明は、かつら、ヘアピース、エクステンションヘア（ウィービング）、
5 および人形用ヘア等に用いられる人工毛髪用纖維に関する、スタイルラビリティ、
耐熱性に優れた毛髪用纖維に関する。

背景技術

一般に人工毛髪用纖維としてアクリル系纖維、塩化ビニル系纖維、ポリアミド
纖維またはポリエステル纖維など多数の纖維が市販されている。しかしながら、
10 これらの纖維には、耐熱性、カーリング性、触感等の人工毛髪用纖維として必要な特性のすべてを同時に備えるものが少ないため、その素材によって得意なかつら
のスタイル分野を有している。たとえば、従来の纖維は、カーリースタイルに適した合成纖維あるいは、ストレートスタイルに適した合成纖維等にそれぞれ分類
されており、巾広いスタイルラビリティ（かつらにしたとき、種々のスタイルを作
15 ることができる纖維機能）を有する合成纖維は少なく、その開発が望まれている。
このため、スタイルラビリティ改善を目的に、たとえば特開昭55-158322号公報、特開昭56-63006号公報、特開昭58-4809号公報には、纖
維表面に特有の凹凸を出すことで目的を達成することが開示されている。確かに
20 繊維表面に特有の凹凸を出すことはスタイルラビリティ改善の有効な方法ではある
が、単に表面凹凸を出すだけでは、纖維の剛性が弱いためにストレートスタイル
の商品性は充分に満足できていない。また、耐熱性が低いが故にヘアードライヤ
ー等の熱器具が使用できず、各個人の好みに合わせたヘアースタイルが容易に作
成できず、ユーザーからのこれら改善要求が望まれている。

発明の開示

25 本発明の目的は、前記問題を解決し纖維表面に節状の凹凸を有し、かつ特定の範囲を有する曲げ剛性、捩れ剛性値を有するアクリル系合成纖維により、かつら、
ヘアピース、エクステンションヘア（ウィービング）、および人形用ヘア等に用いられる人工毛髪用纖維東に関し、さらにスタイルラビリティ、耐熱性に優れ

た人工毛髪用纖維を提供することに関する。

本発明者らは、アクリル系共重合体からなるアクリル系合成纖維の纖維表面に節状の凹凸を有し、曲げ剛性、および捩れ剛性のある特定の範囲にすることで上記課題を解決できることを見出した。

すなわち本発明は、纖維表面に節状の凹凸を有し、凹凸差が $5.0 \sim 15.0 \mu\text{m}$ 、凹凸間隔が $0.05 \sim 0.5 \text{mm}$ であり、かつ纖維の曲げ剛性値が $7.0 \times 10^{-7} \sim 10.0 \times 10^{-7} \text{N} \cdot \text{m}^2/\text{m}$ であり、捩れ剛性値が $5.0 \times 10^{-9} \sim 10.0 \times 10^{-9} \text{N} \cdot \text{m}^2$ であるアクリル系合成纖維に関する。

アクリル系共重合体中アクリロニトリルの含有量が $60\text{m}\circ 1\%$ 以上、スルホン酸基含有ビニル系モノマー由来の硫黄含有量が $0.15 \sim 0.50$ 重量%であり、比粘度が $0.20 \sim 0.50$ であるアクリル系共重合体からなるアクリル系合成纖維が好ましい。

前記アクリル系合成纖維の 10% 収縮開始温度が 150°C 以上であることが好ましい。

人工毛髪が前記アクリル系合成纖維からなることが好ましい。

つぎに本発明を詳細に説明する。本発明は、纖維表面に節状の凹凸を有し、凹凸差が $5.0 \sim 15.0 \mu\text{m}$ 、凹凸間隔が $0.05 \sim 0.5 \text{mm}$ であり、かつ纖維の曲げ剛性値が $7.0 \times 10^{-7} \sim 10.0 \times 10^{-7} \text{N} \cdot \text{m}^2/\text{m}$ であり、捩れ剛性値が $5.0 \times 10^{-9} \sim 10.0 \times 10^{-9} \text{N} \cdot \text{m}^2$ であるアクリル系合成纖維に関する。

本発明でいうアクリル系合成纖維とは、図1に示すように、纖維表面に節状の凹凸を有し、凹凸差（纖維表面の凹部と凸部の差）が $5.0 \sim 15.0 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $6.0 \sim 12.0 \mu\text{m}$ である。また、凹凸間隔（纖維表面の凸部と凹部の間隔）が $0.05 \sim 0.5 \text{mm}$ であり、好ましくは $0.06 \sim 0.40 \text{mm}$ である。前記凹凸差が $5.0 \mu\text{m}$ 未満であると、目的のスタイラビリティが得られず、 $15.0 \mu\text{m}$ を超えると、纖維表面のガサツキがひどくなり、かつらの加工工程での糸切れ等のトラブルが発生する。また、前記凹凸間隔が 0.05mm 未満であると、纖維表面のガサツキがひどくなり、かつらの加工工程での糸切れ等のトラブルが発生し、 0.5mm を超えると、目的のスタイラビリティが

得られない。

本発明のアクリル系合成纖維の曲げ剛性値は $7.0 \times 10^{-7} \sim 10.0 \times 10^{-7} N \cdot m^2/m$ であり、好ましくは $7.0 \times 10^{-7} \sim 9.0 \times 10^{-7} N \cdot m^2/m$ であり、さらに好ましくは $7.5 \times 10^{-7} \sim 8.5 \times 10^{-7} N \cdot m^2/m$ である。曲げ剛性値が $7.0 \times 10^{-7} N \cdot m^2/m$ 未満では纖維の曲げ剛性が弱くなりスタイラビリティ性に欠け、 $10.0 \times 10^{-7} N \cdot m^2/m$ を超えると纖維の触感が硬くなり人工毛髪用には適さなくなる。

また、本発明のアクリル系合成纖維の捩れ剛性値は $5.0 \times 10^{-9} \sim 10.0 \times 10^{-9} N \cdot m^2$ 以下であり、好ましくは $5.0 \times 10^{-9} \sim 9.6 \times 10^{-9} N \cdot m^2$ であり、さらに好ましくは $5.0 \times 10^{-9} \sim 9.3 \times 10^{-9} N \cdot m^2$ である。捩れ剛性値が $5.0 \times 10^{-9} N \cdot m^2$ 未満では纖維の捩れ剛性が弱くなりスタイラビリティ性に欠け、 $10.0 \times 10^{-9} N \cdot m^2$ を超えると纖維の触感が硬くなり人工毛髪用には適さなくなる。

本発明でいう纖維の曲げ剛性および捩れ剛性は後述するように曲げ剛性測定機（KES-FB2-S、カトーテック社製）を使用してアクリル系合成纖維を曲げたときの各曲率での反発力により曲げモーメントを測定するものである。また、捩れ剛性は捩れ剛性測定機（KES-YN1、カトーテック社製）を使用してアクリル系合成纖維を回転させたときの反発力により捩れモーメントを測定するものである。

本発明のアクリル系合成纖維を構成するアクリル系共重合体中のアクリロニトリルの含有量は $60\text{m}\circ1\%$ 以上が好ましく、さらに $65\text{m}\circ1\%$ 以上が好ましい。上限は $90\text{m}\circ1\%$ 以下が好ましく、さらに $85\text{m}\circ1\%$ 以下が好ましい。アクリロニトリルの含有量が $60\text{m}\circ1\%$ 未満であると、アクリル系合成纖維が耐熱性に欠ける傾向がある。また、アクリロニトリルの含有量が $90\text{m}\circ1\%$ を超えると、アクリル系合成纖維の特徴である風合いや難燃性が損なわれる傾向がある。本発明で要求される耐熱性とはアクリル系合成纖維がヘアドライヤーの熱に耐えることのできることを意味し、その点において、アクリル系合成纖維の 10% 収縮開始温度が、 150°C 以上であることが好ましく、さらに 155°C 以上

であることがより好ましい。10%収縮開始温度が150°C未満であると纖維の収縮による縮れおよび融着が発生し商品価値が低くなる傾向がある。また、10%収縮開始温度の上限値は180°Cが好ましい。180°Cを超えると耐熱性は向上するが、カールセットがつきにくくなる傾向がある。

5 ここで、10%収縮開始温度とは次の方法で求めた温度のことをいう。まず、纖維束を任意の温度条件下、無緊張で30分熱処理し、室温迄冷却した後の試料長LD (mm) を測定し、熱処理前の試料長L (mm) に対する乾熱収縮率を次式により求める。つぎに、各温度と乾熱収縮率の関係から、外挿して、10%収縮開始温度 (T_{10}) を求める。

10 乾熱収縮率 (%) =

$$[L(20.0\text{ cm}) - LD] / L(20.0\text{ cm}) \times 100$$

また、本発明のアクリル系合成纖維を構成するアクリル系共重合体は、その共重合成分としてスルホン酸基含有ビニルモノマーを使用するが、その使用割合は、アクリル系共重合体中のスルホン酸基含有ビニル系モノマー由来の硫黄含有量が
15 0.15～0.50重量%となるようにするのが好ましく、さらに0.20～0.40重量%となるようにするのがより好ましい。スルホン酸基含有ビニル系モノマー由来の硫黄含有量が0.15重量%未満では、後述するように纖維表面に凹凸を付与するのに必要な纖維の空孔の発現が困難でありかつ染色性が低下する傾向があり、0.50重量%を超えるもさらに本発明の効果の向上は望めず、コスト的に不利になる。

また、アクリル系共重合体の比粘度は、纖維の曲げ剛性および捩れ剛性を支配する因子である。比粘度は0.20～0.50が好ましく、さらに0.22～0.45が好ましく、さらに0.25～0.40がより好ましい。比粘度が0.20未満であると曲げ剛性、および捩れ剛性が低くなり目的とするスタイラビリティ性が得られなくなる傾向があり、0.50を超えると、アクリル系共重合体を溶剤に溶解して得られた紡糸原液の粘度が高くなりすぎて生産上不利になる傾向がある。

ここで、比粘度の測定は、アクリル系共重合体2g／ジメチルホルムアミド1

Lの重合体溶液を用い、オストワルド型粘度計にて30℃で測定する。

つぎに本発明のアクリル系合成纖維の一般的な製造法について説明する。

アクリル系合成纖維を製造するために使用するアクリル系共重合体の製造方法および装置等は、公知の一般的な重合方法、後処理方法を用いることができる。

アクリロニトリルの共重合成分としてはハロゲン含有ビニル単量体、モノオレフィン系単量体等があげられ、アクリル系共重合体中アクリロニトリルの含有量が60mo1%以上であれば、公知のビニル単量体を使用することができる。なかでもハロゲン含有ビニル単量体は、アクリル系共重合体を纖維にした際に難燃性を付与するための成分として有効である。このようなハロゲン含有ビニル単量体はアクリロニトリルと共に重合可能であるものならとくに限定はない。その具体例としては塩化ビニリデン、塩化ビニル、臭化ビニリデン、臭化ビニル等があげられるが、これらに限定されるものではない。これらのなかでも、入手のしやすさの点で塩化ビニリデン、塩化ビニルが好ましい。また、必要に応じてこれらと共に重合可能な他のモノオレフィン系単量体を本発明に差し支えない程度で使用することができる。その他のモノオレフィン性単量体としてはたとえばアクリル酸、メタクリル酸、およびそれらのエステル、アクリルアミド、酢酸ビニル等があげられるがこれらに限定されるものではない。これらのなかでも、良好な反応性、染色性向上の点でアクリル酸メチル、メタクリル酸メチルが好ましい。

また、スルホン酸基含有ビニル系モノマーとしては、たとえば、パラスチレンスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、イソプレンスルホン酸ナトリウム(2-メチル-1,3-ブタジエン-1-スルホン酸ナトリウム)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム(アクリルアミド-t-ブチルスルホン酸ナトリウム)、パラスチレンスルホン酸、メタリルスルホン酸、イソプレンスルホン酸(2-メチル-1,3-ブタジエン-1-スルホン酸)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(アクリルアミド-t-ブチルスルホン酸)などがあげられるが、これらに限定されるものではない。なかでも、良好な反応性、入手のしやすさの点から、パラスチレンスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウムまたはイソプレンスルホン酸

ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（アクリルアミド- τ -ブチルスルホン酸）が好ましい。

アクリル系合成繊維表面に節状の凹凸を発現させる好ましい方法としては以下の5
ような方法があげられる。たとえば、アセトンに可溶なアクリル系共重合体を
用いた場合は、アクリロニトリルの含有量が60mo1%以上のアクリル系共重合体を、溶剤であるアセトンに溶解し、樹脂濃度が20～35重量%、好ましくは25～32重量%の紡糸原液とする。前記紡糸原液の粘度は、TOKIMEC社製のB型粘度計で測定した粘度（12 rpm、30秒間）の値が、湿式紡糸の10
場合は40～50℃で40ポイズ以上となるのが好ましく、さらには50～70
ポイズが好ましい。前記紡糸原液を用いて湿式紡糸法で製造する。前記紡糸原液には紫外線吸収剤等の他の添加剤は本発明に差し支えのない範囲で使用することができる。

ここで使用するノズルの孔形状は丸型、亜鈴型、*型の形状があげられるがこれらに限定されるものではない。また、ノズルドラフト（ノズルドラフトとは、15
ノズル孔より吐出される紡糸原液の速度と引き取り速度の比をいう）はアクリル系合成繊維の表面凹凸差および凹凸間隔を支配する因子である。たとえば前記*型異型ノズルの紡糸ノズルを用いた際のノズルドラフトは少なくとも0.7以上とすることが好ましく、さらには0.80～1.3の範囲が好ましい。ノズルドラフトが0.7未満であると、アクリル系合成繊維の表面凹凸差が小さくなるだけなく、凹凸間隔も長くなり不利となる傾向がある。
20

凝固浴はアセトンの水溶液であり、アセトン濃度が30～50重量%で浴温度が15～30℃に調整することが好ましく、さらに好ましくはアセトン濃度35～40重量%で浴温度20～25℃に調整することが好ましい。この条件で紡出することでアクリル系合成繊維の断面に空孔を付与することができる。前記凝固浴条件の範囲を外れるとアクリル系合成繊維の断面に空孔を付与することができず、乾燥により空孔を潰して得られる表面凹凸を付与することができなくなる傾向がある。得られた糸条は水洗され、温度100℃以上、湿球温度60℃以上の湿熱風で乾燥、失透回復処理を行なう。そののち延伸処理を施した繊維に熱処理
25

を施してアクリル系合成纖維を得る。このとき緩和率を5～30%で処理することにより、熱収縮率を低下させることができる。前記緩和率の範囲を外れると人工毛髪用纖維として、品質が低下する傾向があり好ましくない。なお、本発明のアクリル系合成纖維の纖度は25～75デシテックスが好ましく、さらに好ましくは40～60デシテックスである。アクリル系合成纖維の纖度が25デシテックスより小さいとカールの保持力が弱くなる傾向があり、75デシテックスを超えると剛直性が増し、人工毛髪としてのスタイラビリティが損なわれる傾向がある。アクリル系合成纖維の断面形状としては馬蹄型、亜鈴型、円形等が好ましいが、これらに限定されるものではない。

アクリロニトリルの含有量が高いアクリル系共重合体を用いる場合は、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAc)等の溶剤に溶解し、紡糸原液濃度20～35重量%とし、丸型または*型異型ノズルを用いて、ノズルドラフト0.5～1.2で前記紡糸原液をDMF、DMAc等の水溶液でDMF、DMAc等の濃度が30～90重量%で浴温度15～35℃に調整した凝固浴に紡出し、その後公知の方法で処理する等の方法により目的の纖維を得ることができる。ここで、アクリロニトリルの含有量が高いアクリル系共重合体とは、アクリル系共重合体中のアクリロニトリルの含有量が70～90mol%のアクリル系共重合体をいう。

こうして得たアクリル系合成纖維を公知の方法でかつら、ヘアピース、エクステンションヘアー(ウィービング)、および人形用ヘア等の頭飾製品に使用する。

図面の簡単な説明

第1図は、実施例1におけるアクリル系合成纖維の表面凹凸を示す写真である。

第2図は、比較例1におけるアクリル系合成纖維の表面凹凸を示す写真である。

第3図は、比較例3におけるアクリル系合成纖維の表面を示す写真である。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により更に詳しく説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。なお、実施例に先立ち、測定法等の定義について説明する。

(スルホン酸基含有ビニル系モノマー由来の硫黄含有量の測定方法)

スルホン酸基含有ビニルモノマー由来の硫黄含有量の測定は以下の方法で実施した。試料燃焼装置 (Q F - 0 2、株式会社三菱化学社製) を用い、アクリル系共重合体の樹脂 0. 1 g をアルゴン／酸素 = 1 0 0 / 1 0 0 の雰囲気、加熱温度 9 0 0 °C、加熱時間 3 5 分の条件で燃焼させて得られたガスを 0. 3 重量% の過酸化水素水溶液中に吸収させ硫酸イオンとし、イオンクロマトグラフィー (I C - 7 0 0 0、株式会社横河アナリティカルシステムズ社製) を使い、硫酸イオンの含有量から硫黄含有量を計算した。つぎに、重合開始剤由来の硫黄含有量を差し引いて、スルホン酸基含有ビニル系モノマー由来の硫黄含有量を計算した。なお、重合開始剤由来の硫黄含有量はスルホン酸基含有ビニルモノマーを全く含まないアクリル系共重合体を用いて、前記の方法で計算した。

(樹脂組成の測定方法)

樹脂組成は、CHN コーダ (株式会社ヤナコ社製) を樹脂中の窒素含有量を測定し、この窒素分をアクリロニトリル由来の窒素分とし、アクリロニトリル含有量を計算した。

(比粘度の測定方法)

比粘度はアクリル系共重合体 2 g / ジメチルホルムアミド 1 L の重合体溶液をオストワルド型粘度計を使用し 3 0 °C で測定した。

(紡糸原液の粘度測定方法)

B 型粘度計 (TOKIMEC 社製) を用い、4 0 °C の条件で粘度 (1 2 r p m、3 0 秒間) を測定した。

(表面凹凸測定)

凹凸差および凹凸間隔は纖維を倍率 1 0 0 倍の光学顕微鏡で観察、計測を行なって算出した。

25 (曲げ剛性測定方法)

曲げ剛性は曲げ剛性測定機 (K E S - F B 2 - S、カトーテック社製) を用い、長さ 1 cm のアクリル系合成纖維を 1 mm 間隔に 4 9 本並べた試料を作成し、曲げ曲率 ± 2. 5 cm の条件で測定し、3 回測定の平均値を曲げ剛性値 (単位: N ·

m^2/m) として算出した。

(捩れ剛性測定方法)

捩れ剛性は捩れ剛性測定機 (K E S - Y N 1、カトーテック社製) を用い、長さ 2 cm の試料を捻り回転数±3 回転、捻りスピード 12°/秒の条件で捩れ剛性を測定し、10 回測定の平均値の捩れ剛性値 (単位: N · m²) として算出した。

(乾熱収縮率測定方法)

乾熱収縮率とは、纖維束を任意の温度条件下、無緊張で 30 分熱処理し、室温迄冷却した後の試料長 LD (mm) を測定し、熱処理前の試料長 L (mm) に対する収縮率を次式により求めた値である。また、各温度と乾熱収縮率の関係から、10 % 収縮開始温度を外挿して算出し、T₁₀ と定めた。

$$\text{乾熱収縮率 (\%)} =$$

$$[L (20.0 \text{ cm}) - LD] / L (20.0 \text{ cm}) \times 100$$

(スタイラビリティの評価方法)

スタイラビリティの評価方法はかつら等の美容評価に従事する一般的技術者 5 名により、P-a-g-e-b-o-y スタイルを作成し、カールの保持性、カールの安定性、嵩高性、面の揃いについてそれぞれ 5 段階評価を行ない、すべての項目で 4 点以上であれば合格とした。

評価基準

5 : 非常によい

20 4 : よい

3 : 普通

2 : わるい

1 : かなりわるい

(プロ一性の評価方法)

25 プロ一性 (耐熱性) の評価方法は、スタイラビリティの評価方法と同様にかつら等の美容評価に従事する一般的技術者 5 名により市販のヘアドライヤー (120 ~ 140 °C) を使用して、毛先の縮れ、融着の観点で評価を行ない、これらを総合して以下に示す 5 段階評価とし、4 点以上を合格とした。

- 5 : 毛の損傷は全く認められない
4 : 毛の損傷は殆ど認められない
3 : 毛の損傷は毛先が一部縮れている
2 : 毛の損傷は毛先の縮れおよび融着が認められる
5 1 : 毛の損傷は殆どの毛先が縮れおよび融着も激しい

実施例 1

アクリロニトリル 5.2 重量%、塩化ビニル 4 重量%、塩化ビニリデン 4.2.6 重量%、スチレンスルホン酸ソーダ 1.4 重量%からなるアクリル系重合体樹脂のアクリロニトリルの含有率は 6.6 mol %、スルホン酸基含有ビニル系モノマー由来の硫黄含有量は 0.22 重量%、比粘度は 0.26 であった。前記樹脂を 10 アセトンに溶解して紡糸原液を樹脂濃度が 26.0 重量%になるように調製した。紡糸原液の粘度は 5.5 ポイズであった。前記紡糸原液を * 型異型断面ノズル（孔径 0.3 mm、孔数 25 個）を用いてノズルドラフト 0.90 の条件で、アセトン濃度 3.6 重量%で 25 °C の水溶液中に紡出した。

15 さらに紡出糸条を 50 ~ 60 °C の水洗浴に導き、水洗しながら 1.93 倍に延伸し、ついで乾燥温度 125 °C および湿球温度 70 °C で乾燥して失透回復させ、2.0 倍で熱延伸した後、さらに 160 °C の熱処理および 8 % の緩和処理を行なった。単糸纖度 5.1 デシテックスのアクリル系合成纖維を得た。

20 このようにして得られたアクリル系合成纖維の断面形状は略円形であり、かつ表面に節状の凹凸を有し、凹凸差は 7.0 μm、凹凸間隔は 0.25 mm であった。また、曲げ剛性値は 7.5×10^{-7} N · m² / m、捩れ剛性値は 5.0×10^{-9} N · m² あり、10 % 収縮開始温度 (T_{10}) は 156 °C であった。前記アクリル系合成纖維を用いて P a g e b o y スタイルを作成し評価を行なった結果を表 1 に示す。図 1 は実施例 1 におけるアクリル系合成纖維 1 の表面凹凸を示す写真である。纖維表面に節状の凹凸を有している。なお、表 1 中、VC は塩化ビニル、VD は塩化ビニリデンを表わす。

実施例 2

アクリロニトリル 6.3 重量%、塩化ビニリデン 35.5 重量%、スチレンスル

ホン酸ソーダ 1. 5 重量%からなるアクリル系重合体樹脂のアクリロニトリルの含有率は 7 6 m o 1 %、スルホン酸基含有ビニル系モノマー由来の硫黄含有量は 0. 2 3 重量%、比粘度は 0. 4 0 であった。前記樹脂をジメチルアセトアミドに溶解して樹脂濃度が 2 0. 0 重量%になるように紡糸原液を調製した。紡糸原液の粘度は 7 0 ポイズであった。前記紡糸原液を丸型ノズル（孔径 0. 3 mm、孔数 2 5 個）を用いてノズルドラフト 0. 8 1 の条件で、ジメチルアセトアミド濃度 6 0 重量%で 2 5 °C の水溶液中に紡出した。さらに紡出糸条を 5 0 ~ 6 0 °C の水洗浴に導き、水洗しながら 1. 9 3 倍に延伸し、ついで乾燥温度 1 2 5 °C および湿球温度 7 0 °C で乾燥して失透回復させ、2. 5 倍で熱延伸した後、さらに 1 6 0 °C の熱処理および 8 % の緩和処理を行なった。単糸纖度 5 1 デシテックスのアクリル系合成纖維を得た。

このようにして得られたアクリル系合成纖維の断面形状は略円形であり、かつ表面に節状の凹凸を有し、凹凸差は 8. 0 μ m、凹凸間隔は 0. 2 7 mm であった。また、曲げ剛性値は $8. 4 \times 1 0^{-7}$ N · m² / m、捩れ剛性値は $9. 2 \times 1 0^{-9}$ N · m² であり、1 0 % 収縮開始温度 (T_{10}) は 1 6 5 °C であった。前記アクリル系合成纖維を実施例 1 と同様に評価を行なった結果を表 1 に示す。

比較例 1

アクリロニトリル 4 8 重量%、塩化ビニル 5 1 重量%、スチレンスルホン酸ソーダ 1. 0 重量%からなるアクリル系重合体樹脂のアクリロニトリルの含有率は 5 3 m o 1 %、スルホン酸基含有ビニル系モノマー由来の硫黄含有量は 0. 1 6 重量%、比粘度は 0. 1 8 であった。前記樹脂をアセトンに溶解して樹脂濃度が 2 9. 0 重量%になるように紡糸原液を調製した。紡糸原液の粘度は 4 0 ポイズであった。前記紡糸原液を * 型異型ノズル（孔径 0. 3 mm、孔数 2 5 個）を用いてノズルドラフト 0. 8 0 の条件で、アセトン濃度 3 8 重量%で 2 5 °C の水溶液中に紡出した。さらに紡出糸条を 5 0 ~ 6 0 °C の水洗浴に導き、水洗しながら 1. 9 倍に延伸し、ついで乾燥温度 1 2 5 °C および湿球温度 7 0 °C で乾燥して失透回復させ、2. 0 倍で熱延伸した後、さらに 1 6 0 °C の熱処理および 8 % の緩和処理を行なった。単糸纖度 5 3 デシテックスのアクリル系合成纖維を得た。

5 このようにして得られたアクリル系合成纖維の断面形状は略円形であり、かつ表面に節状の凹凸を有し、凹凸差は $5.5 \mu\text{m}$ 、凹凸間隔は 0.30mm であった。また、曲げ剛性値は $6.5 \times 10^{-7}\text{N} \cdot \text{m}^2/\text{m}$ 、捩れ剛性値は $4.7 \times 10^{-9}\text{N} \cdot \text{m}^2$ であり、10%収縮開始温度(T_{10})は 138°C であった。アクリル系合成纖維を実施例1と同様に評価を行なった結果を表1に示す。図2は比較例1におけるアクリル系合成纖維2の表面凹凸を示す写真である。纖維表面に節状の凹凸を有している。

比較例2

10 アクリロニトリル48重量%、塩化ビニル51.5重量%、スチレンスルホン酸ソーダ0.5重量%からなるアクリル系重合体樹脂のアクリロニトリルの含有率は $53\text{mol}\%$ 、スルホン酸基含有ビニル系モノマー由来の硫黄含有量は0.078重量%、比粘度は0.17であった。前記樹脂をアセトンに溶解して樹脂濃度が28.0重量%になるように紡糸原液を調製した。紡糸原液の粘度は45ポイズであった。該紡糸原液を丸型ノズル(孔径 0.3mm 、孔数25個)を用いてノズルドラフト0.82の条件で、20重量%で 25°C のアセトン水溶液中に紡出した。さらに紡出糸条を $50\sim60^\circ\text{C}$ の水洗浴に導き、水洗しながら1.9倍に延伸し、ついで乾燥温度 125°C および湿球温度 70°C で乾燥して失透回復させ、2.0倍で熱延伸した後、さらに 160°C の熱処理および8%の緩和処理を行なった。単糸纖度55デシテックスのアクリル系合成纖維を得た。

20 このようにして得られたアクリル系合成纖維は馬蹄形であるが、表面に凹凸は認められなかった。また、曲げ剛性値は $6.5 \times 10^{-7}\text{N} \cdot \text{m}^2/\text{m}$ 、捩れ剛性値は $4.5 \times 10^{-9}\text{N} \cdot \text{m}^2$ であり、10%収縮開始温度(T_{10})は 138°C であった。アクリル系合成纖維を実施例1と同様に評価を行なった結果を表1に示す。

比較例3

25 アクリロニトリル52重量%、塩化ビニル4重量%、塩化ビニリデン42.6重量%、スチレンスルホン酸ソーダ1.4重量%からなるアクリル系重合体樹脂のアクリロニトリルの含有率は $66\text{mol}\%$ 、スルホン酸基含有ビニル系モノマー由来の硫黄含有量は0.22重量%、比粘度は0.26であった。前記樹脂を

アセトンに溶解して樹脂濃度が 26.0 重量%になるように紡糸原液を調製した。紡糸原液の粘度は 55 ポイズであった。前記紡糸原液を * 型異型断面ノズル（孔径 0.4 mm、孔数 25 個）を用いてノズルドラフト 1.30 の条件で、アセトン濃度 25 重量%で 25 °C の水溶液中に紡出した。さらに紡出糸条を 50 ~ 60 °C の水洗浴に導き、水洗しながら 2.0 倍に延伸し、ついで乾燥温度 125 °C および湿球温度 70 °C で乾燥して失透回復させ、2.4 倍で熱延伸した後、さらに 160 °C の熱処理および 8 % の緩和処理を行なった。単糸纖度 51 デシテックスのアクリル系合成纖維を得た。

このようにして得られたアクリル系合成纖維の断面形状は略円形であるが、表面の節状の凹凸は認められなかった。また、曲げ剛性値は $7.5 \times 10^{-7} \text{ N} \cdot \text{m}^2 / \text{m}$ 、捩れ剛性値は $5.0 \times 10^{-9} \text{ N} \cdot \text{m}^2$ であり、10 % 収縮開始温度 (T_{10}) は 156 °C であった。アクリル系合成纖維を実施例 1 と同様に評価を行なった結果を表 1 に示す。図 3 は比較例 3 におけるアクリル系合成纖維 3 の表面凹凸を示す写真である。纖維表面に節状の凹凸は認められない。

【表 1】

	重合体中のモノマー含有率				凹凸		剛性		T_{10}	スタイラビリティ				ブロード性
	アクリロニトリル	ハロゲン含有單量体 wt%	スルホン酸基含有ビニル系モノマー由来の硫黄含有量 wt%	比粘度	差 μm	間隔 mm	曲げ $\times 10^{-7} (\text{N} \cdot \text{m}^2/\text{m})$	捩れ $\times 10^{-9} (\text{N} \cdot \text{m}^2)$		カール保持性	カール安定性	嵩高性	面の揃い	
実施例 1	66 モル% (52wt%)	VC 4 VD 42.6	0.22 0.26	7.0 0.25	0.25 7.5	5.0 156	5 5	5 5	5 5	5 4				
実施例 2	76 モル% (63wt%)	VD 35.5	0.23 0.40	8.0 0.27	8.4 9.2	165	4 5	5 4	5 5	5 5				

比較例1	53 モル% (48wt%)	VC 51.0	0.16	0.18	5.5	0.30	6.5	4.7	138	4	4	2	5	3
比較例2	53 モル% (48wt%)	VC 51.5	0.078	0.17	0	0	6.5	4.5	138	4	3	4	3	2
比較例3	66 モル% (52wt%)	VC 4 VD 42.6	0.22	0.26	0	0	7.5	5.0	156	5	3	5	5	4

(注) wt% = 重量%、モル% = mol 1 %、部 = 重量部

表1から明らかなように、実施例1および2はスタイラビリティおよびプローチ性（耐熱性）に優れていることが分かる。

産業上の利用可能性

5 繊維表面に節状の凹凸を有し、凹凸差が 5.0 ~ 15.0 μm 、凹凸間隔が 0.05 ~ 0.5 mm であり、かつ繊維の曲げ剛性値が $7.0 \times 10^{-7} \sim 10.0 \times 10^{-7} \text{ N} \cdot \text{m}^2 / \text{m}$ であり、捩れ剛性値が $5.0 \times 10^{-9} \sim 10.0 \times 10^{-9} \text{ N} \cdot \text{m}^2$ であるアクリル系合成繊維によりスタイラビリティ、耐熱性の優れたアクリル系合成繊維からなる人工毛髪を提供できる。

10

15

20

請求の範囲

1. 繊維表面に節状の凹凸を有し、凹凸差が 5. 0 ~ 15. 0 μm 、凹凸間隔が 0. 05 ~ 0. 5 mm であり、かつ繊維の曲げ剛性値が $7. 0 \times 10^{-7} \sim 10. 0 \times 10^{-7} \text{ N} \cdot \text{m}^2 / \text{m}$ であり、捩れ剛性値が $5. 0 \times 10^{-9} \sim 10. 0 \times 10^{-9} \text{ N} \cdot \text{m}^2$ であるアクリル系合成繊維。
2. アクリル系共重合体中アクリロニトリルの含有量が 60 mol % 以上、スルホン酸基含有ビニル系モノマー由来の硫黄硫黄含有量が 0. 15 ~ 0. 50 重量 % であり、比粘度が 0. 20 ~ 0. 50 であるアクリル系共重合体からなる請求項 1 記載のアクリル系合成繊維。
3. 前記アクリル系合成繊維の 10 % 収縮開始温度が 150 °C 以上である請求項 1 または 2 記載のアクリル系合成繊維。
4. 請求項 1、2 または 3 記載のアクリル系合成繊維からなる人工毛髪。

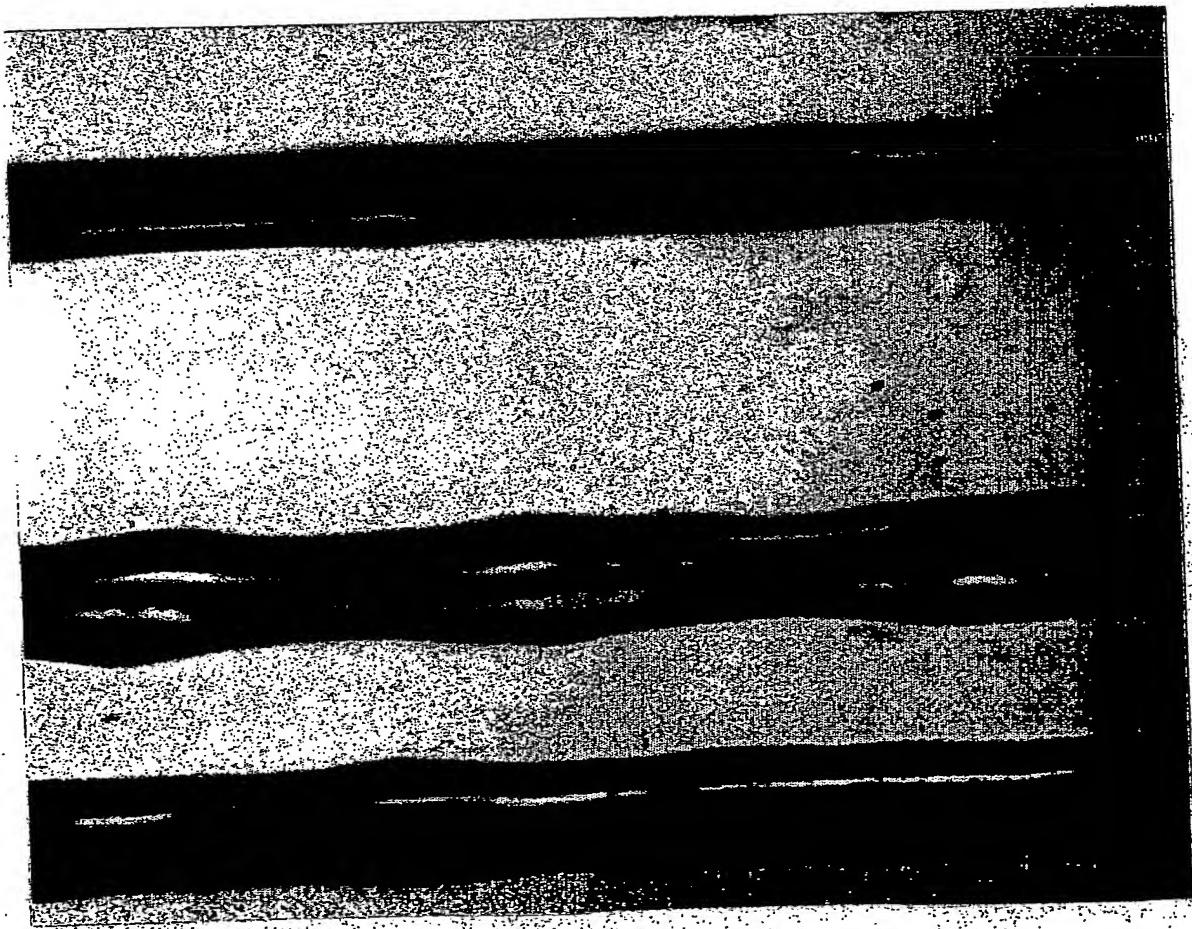
15

20

25

1 / 3

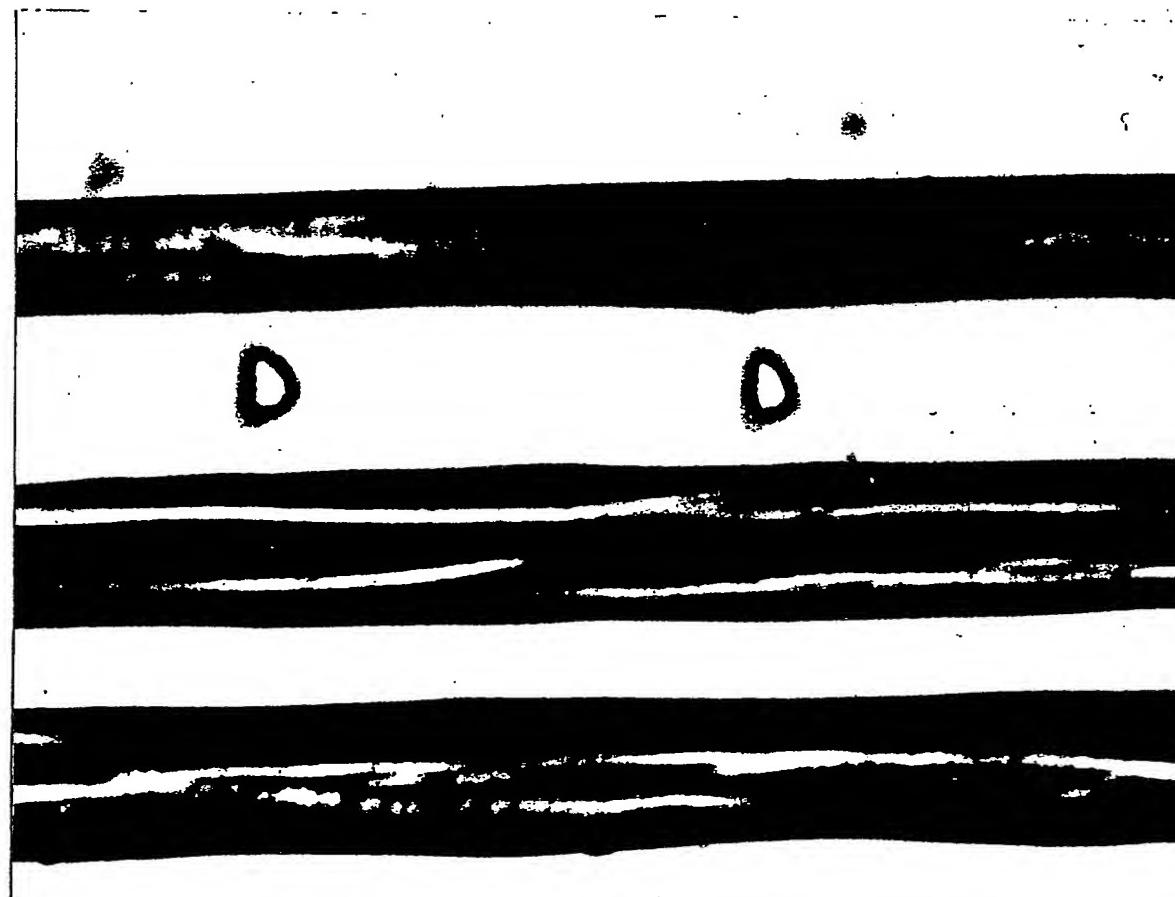
第 1 図



BEST AVAILABLE COPY

2 / 3

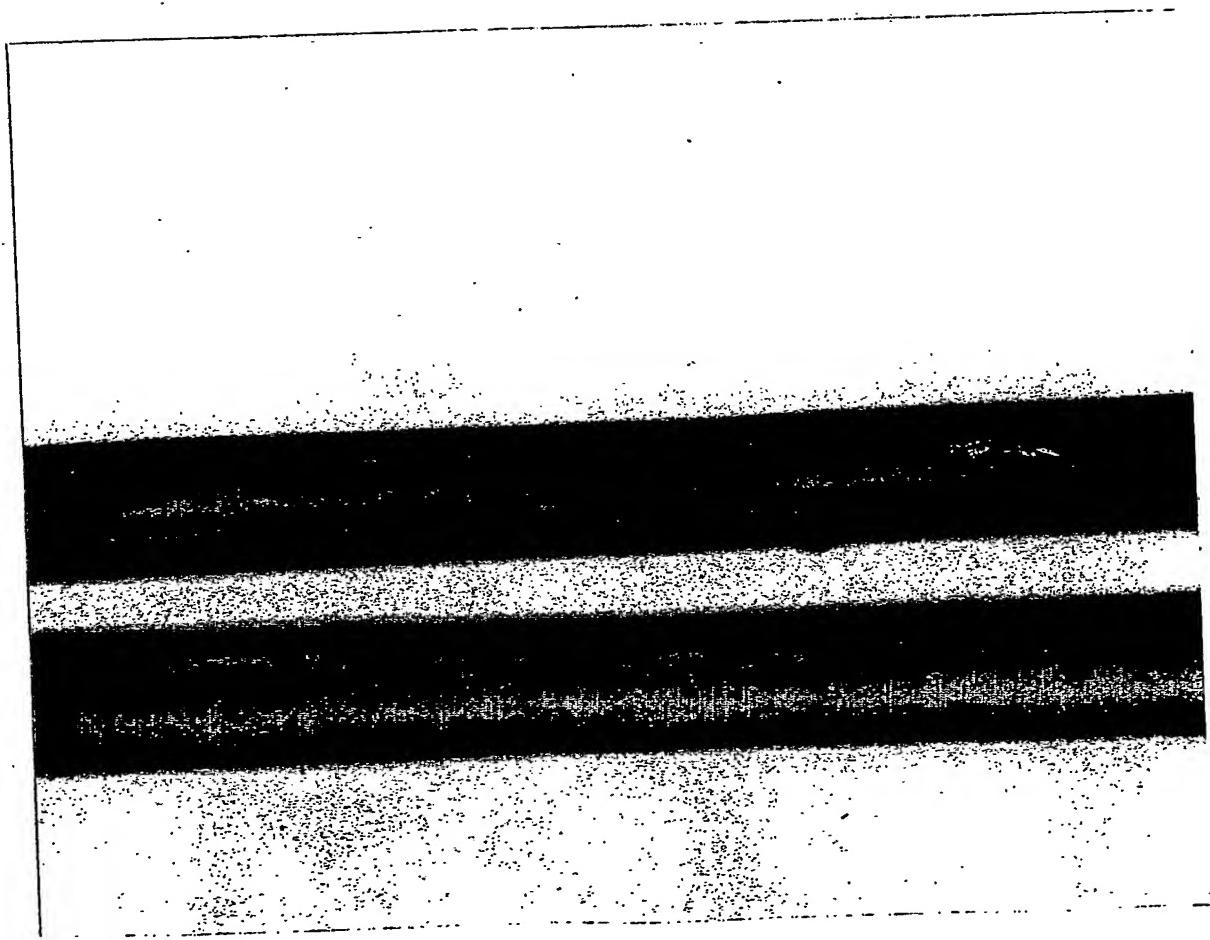
第2図



BEST AVAILABLE COPY

3 / 3

第3図



BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08942

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl' D01F6/40, A41G3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl' D01F6/38-6/40, A41G3/00, A61L27/00Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/061187 A (KANEYAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 08 August, 2002 (08.08.02), Abstract & JP 2002-227018 A & JP 2002-315765 A	1-4
A	EP 292907 A2 (KANEYAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 21 May, 1988 (21.05.88), Claims & JP 63-290595 A & US 5083967 A	1-4
A	JP 60-1401 B2 (KANEYAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 14 January, 1985 (14.01.85), Claims; page 2, column 3, lines 23 to 32 & JP 55-158322 A	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 October, 2003 (07.10.03)Date of mailing of the international search report
28 October, 2003 (28.10.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08942

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 58-4809 A (KANEYAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 12 January, 1983 (12.01.83), Claims (Family: none)	1-4
A	JP 56-63006 A (KANEYAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 29 May, 1981 (29.05.81), Claims (Family: none)	1-4
A	JP 1-148806 A (KANEYAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 12 June, 1989 (12.06.89), Claims; examples 1 to 4 (Family: none)	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08942

<With Respect to Subject Matters for Search>

Claims 1-4 relate to acrylic synthetic fibers comprising an acrylic copolymer which includes acrylic copolymers widely varying in comonomers and copolymerization ratio. However, the acrylic copolymers which are supported by the description in the meaning of Article 6 of the PCT and are disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to an extremely small part of the copolymers claimed.

Therefore, a search was made for the parts which are supported by and disclosed in the description, i.e., fibers made of copolymers which have an acrylonitrile content of 60 mol% or higher and a content of sulfur atoms derived from a sulfo-containing vinyl monomer of 0.15 to 0.50 wt.% and for which the other monomer is a halogenated vinyl monomer.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.C1' D01F6/40 A41G3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int.C1' D01F6/38-6/40 A41G3/00 A61L27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 02/061187 A (鐘淵化学工業株式会社), 200 2.08.08, Abstract & JP 2002-227018 A & JP 2002-315765 A	1-4
A	E P 292907 A2 (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 1988.05.21, Claim & JP 63-290595 A & US 5083967 A	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 07.10.03	国際調査報告の発送日 28.10.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 澤村 茂実 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S 9158

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	J P 60-1401 B2 (鐘淵化学工業株式会社), 1985. 01. 14, 特許請求の範囲 第2頁第3欄第23-32行 & J P 55-158322 A	1-4
A	J P 58-4809 A (鐘淵化学工業株式会社), 1983. 01. 12, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-4
A	J P 56-63006 A (鐘淵化学工業株式会社), 1981. 05. 29, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-4
A	J P 1-148806 A (鐘淵化学工業株式会社), 1989. 06. 12, 特許請求の範囲 実施例1-4, (ファミリーなし)	1-4

〈調査の対象について〉

請求の範囲1-4ではアクリル系合成繊維として広範な共重合成分、共重合比率となるアクリル系共重合体を包含している。しかし、PCT6条の意味において明細書に裏付けられ、またPCT5条の意味において開示されているのは、クレームされた共重合体のごくわずかな部分にすぎない。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている部分、アクリロニトリルの含有量が60mo1%以上、スルホン酸基含有ビニル系モノマー由来の硫黄含有量が0.15~0.50重量%、残余の単量体がハロゲン含有ビニル単量体からなるものについて行った。